

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re the Application of

Chor Keung YEUNG

Application No.: 10/619,589

Filed: July 16, 2003

Docket No.: 116616

For: FLUOROPOLYMER-BASED MATERIAL IN TAPE OR VARNISH FORM SUITABLE
FOR LASER MARKING

CLAIM FOR PRIORITY

Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested for the above-identified patent application and the priority provided in 35 U.S.C. §119 is hereby claimed:

France Patent Application No. 0209282 filed July 22, 2002

In support of this claim, a certified copy of said original foreign application:

☒ is filed herewith.

It is requested that the file of this application be marked to indicate that the requirements of 35 U.S.C. §119 have been fulfilled and that the Patent and Trademark Office kindly acknowledge receipt of this document.

Respectfully submitted,

William P. Berridge
Registration No. 30,024

Thomas J. Pardini
Registration No. 30,411

WPB:TJP/smk

Date: December 9, 2003

OLIFF & BERRIDGE, PLC
P.O. Box 19928
Alexandria, Virginia 22320
Telephone: (703) 836-6400

**DEPOSIT ACCOUNT USE
AUTHORIZATION**

Please grant any extension
necessary for entry;

Charge any fee due to our
Deposit Account No. 15-0461



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 03 JUL. 2003

Pour le Directeur général de l'Institut
national de la propriété industrielle
Le Chef du Département des brevets

Martine PLANCHE

INSTITUT
NATIONAL DE
LA PROPRIÉTÉ
INDUSTRIELLE

SIEGE
26 bis, rue de Saint Petersburg
75800 PARIS cedex 08
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23
www.inpi.fr



BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DES PIÈCES DATE 22 JUIN 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT 0209282 NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		DB 540 W / 260899	
Vos références pour ce dossier : <i>(facultatif)</i>		S.242/BR73468/CR/JT/ml	
6 MANDATAIRE			
Nom			
Prénom			
Cabinet ou Société		NONY & ASSOCIES	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	3 rue de Penthièvre	
	Code postal et ville	75008	PARIS
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01.43.12.84.60	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01.43.12.84.70	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		nony@nony.fr	
7 INVENTEUR (S)			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
8 RAPPORT DE RECHERCHE		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) André LESZCZYNSKI N° 92-1154		VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI L. MARIELLO	



26 bis, rue de Saint Pétersbourg
75800 Paris Cedex 08
Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 540 W / 260899

REMISE DES PIÈCES DATE 22 JUIL. 2002 LIEU 75 INPI PARIS N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI 22 JUIL. 2002 Vos références pour ce dossier (facultatif) S.242/BR73468/CR/JT/ml		1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE NONY & ASSOCIÉS 3 rue de Penthievre 75008 PARIS	
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
2 NATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	Date
Demande de brevet initiale		N°	Date
3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Matériau à base de polymère fluoré, apte au marquage par laser.			
4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° Pays ou organisation Date N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
5 DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		COMPAGNIE PLASTIC OMNIUM	
Prénoms			
Forme juridique		Société Anonyme à Conseil d'Administration	
N° SIREN		9 . 5 . 5 . 5 . 1 . 2 . 6 . 1 . 1	
Code APE-NAF			
Adresse		19 avenue Jules Carteret	
Rue			
Code postal et ville		69007 LYON	
Pays		FRANCE	
Nationalité		Française	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			

L'invention concerne un matériau de revêtement apte au marquage par laser, à base de polymère fluoré.

On sait que les polymères totalement fluorés, ou quasi-totalement fluorés, tels que le poly(tétrafluoroéthylène) ou PTFE, ou encore les copolymères fluorés éthylène-propylène, sont des matériaux chimiquement inertes, ayant de bonnes propriétés d'isolation électrique et capables de supporter en continu de hautes températures.

De tels polymères fluorés sont utilisés dans la fabrication de revêtements pour câbles électriques, notamment sous forme de rubans de revêtement de câbles de structures complexes.

10 Pour le repérage des câbles, il est souhaitable de les marquer avec un faisceau laser, de façon à faire apparaître à la surface du câble des inscriptions d'identification sous la forme de marques indélébiles de contraste convenable.

Cependant, les polymères fluorés ne sont pas aptes au marquage par laser, car ils ne permettent d'obtenir que des marques peu visibles.

15 Il est connu d'incorporer aux polymères fluorés des additifs qui changent de couleur après irradiation par un faisceau laser, de sorte que des marques visibles apparaissent dans les zones irradiées, par contraste avec les zones non irradiées. On utilise par exemple le dioxyde de titane dont la couleur vire du blanc au gris dans les zones d'impact d'un laser UV (émettant dans l'ultra-violet). Toutefois, le contraste obtenu ne
20 dépasse pas 60 % environ et n'est pas stable dans le temps : le marquage vieillit et le contraste peut descendre en dessous de 40 %.

On rappelle que le contraste est le pourcentage défini par $(1 - L_m/LF) \times 100$, où L_m et LF sont respectivement la luminance du marquage et la luminance du fond.

On a également proposé d'ajouter aux polymères fluorés certains additifs
25 organiques sensibles au laser UV, qui permettent d'obtenir des marquages plus durables. Toutefois, la mise en œuvre des polymères fluorés tels que le PTFE nécessite une phase de frittage à une température de l'ordre de 360 °C, et les additifs organiques ne résistent généralement pas à des températures supérieures à 300 °C.

On a maintenant découvert que l'incorporation de certains polyimides dans les
30 polymères fluorés permet d'améliorer de façon importante l'aptitude au marquage par laser UV, avec un contraste élevé. La demande de brevet EP 0 367 629 préconise l'addition de divers polymères aromatiques conjugués tels que des polycétones, des polyéthercétones,

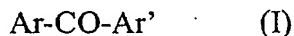
des polysulfones, des polyéthersulfones, des polyimides, des poly(sulfures de phénylène) et des polyétherimides, comme additifs permettant d'améliorer le marquage par laser. Toutefois, aucune indication sur la structure des polyimides éventuellement utilisables n'est fournie, et aucun exemple d'utilisation de tels polyimides n'est donné. En fait, 5 comme cela est montré dans la partie expérimentale ci-après, de nombreux polyimides et polyétherimides connus ne sont pas aptes au marquage par laser.

On a maintenant découvert que certains polyimides de structure particulière présentent un grand intérêt dans l'obtention de revêtements marquables par laser UV avec un contraste élevé.

10 L'invention a donc pour objet un matériau de revêtement apte au marquage par laser, à base de polymère fluoré, contenant comme additif de 0,5 % à 5 % en poids d'au moins un polyimide comprenant des motifs répétitifs qui contiennent au moins un groupement $\text{Ar-X-Ar}'$, dans lequel Ar et Ar' représentent indépendamment un groupe aromatique monovalent ou divalent éventuellement substitué, et X représente un 15 groupement $-\text{CO}-$ ou $-\text{S}-$, ledit polyimide étant essentiellement exempt d'hétéroatomes ou groupements hétéroatomiques autres que $-\text{S}-$ et autres que les groupements imides.

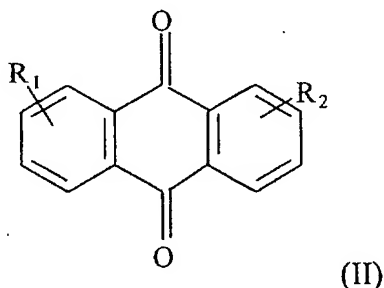
Dans la présente demande, on appelle groupes aromatiques ou encore groupes aryles des groupes possédant un ou plusieurs noyaux benzéniques, naphthaléniques ou anthracéniques.

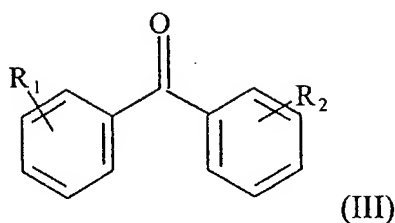
20 Parmi ces matériaux, on citera notamment ceux pour lesquels ledit groupement $-\text{CO}-$ est présent dans un groupe divalent ou tétravalent de formule I :



Ar et Ar' représentant chacun indépendamment un groupement aryle monovalent ou divalent, éventuellement substitué ; et en particulier ceux pour lesquels ledit groupement

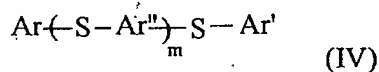
25 $-\text{CO}-$ est présent dans un groupe aromatique divalent ou tétravalent de formule II ou III:



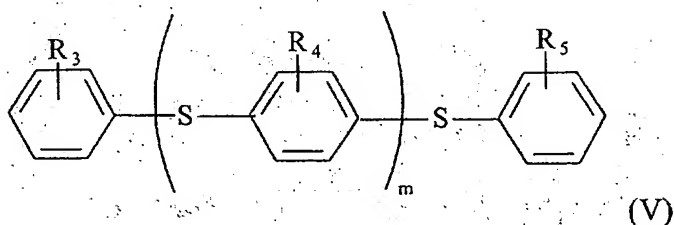


R_1 et R_2 représentant indépendamment H ou un ou plusieurs substituants.

Parmi les polyimides utilisables selon l'invention, on citera également ceux contenant un groupement -S- présent dans un groupe aromatique divalent ou tétravalent de formule IV:

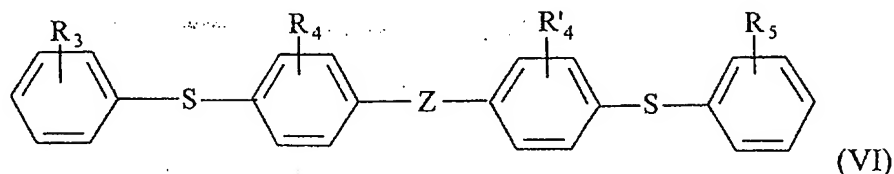


dans laquelle Ar et Ar' représentent chacun un groupement aryle monovalent ou divalent, Ar'' est un groupement arylène, m est le nombre zéro ou un nombre entier égal à 1 ou 2, et les groupements Ar, Ar' et Ar'' sont éventuellement substitués ; parmi ces composés, on citera ceux dans lesquels le groupement -S- est présent dans un groupe aromatique divalent ou tétravalent de formule (V) :



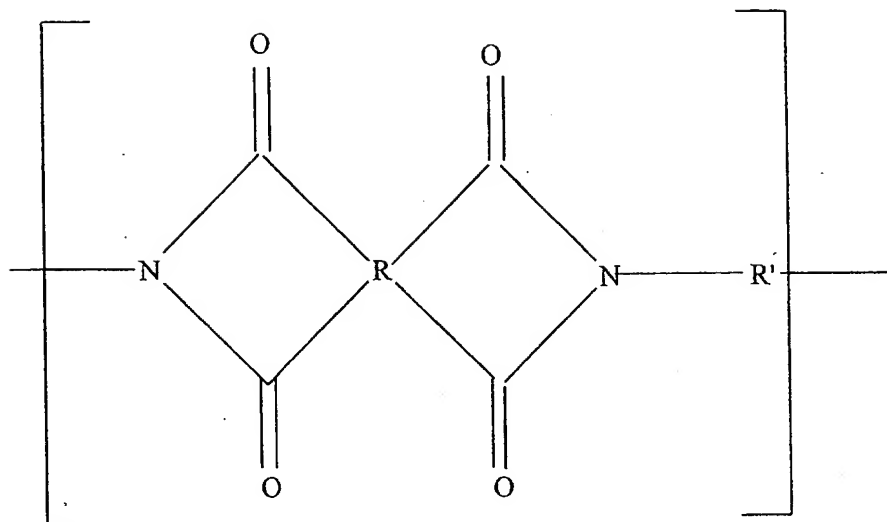
dans laquelle R_3 , R_4 et R_5 représentent indépendamment H ou un ou plusieurs substituants, et m est un nombre égal à 0, 1 ou 2,

ou de formule VI :



dans laquelle R_3 , R_4 et R_5 sont définis comme ci-dessus, R'_4 représente H ou un ou plusieurs substituants, et Z est une liaison covalente ou un groupe $-(CH_2)-$, $-CH(CH_3)-$ ou $-C(CH_3)_2-$.

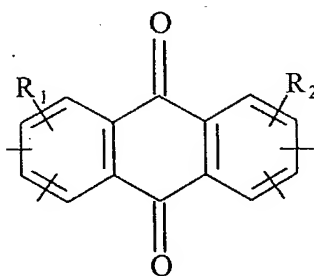
Les polyimides utilisables dans le matériau de revêtement de l'invention sont notamment ceux qui contiennent des motifs de formule VII :



(VII)

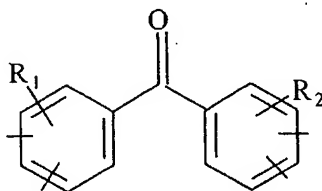
dans laquelle R représente un groupe aromatique tétravalent éventuellement substitué et R' est un groupe aromatique divalent éventuellement substitué, et dans laquelle l'un au moins des groupes R et R' contient au moins un groupement Ar-X-Ar' tel que défini précédemment.

Parmi les polyimides utilisables, on citera notamment ceux pour lesquels R représente au moins un des groupements tétravalents de formules IIa, IIIa, Va ou VIa :

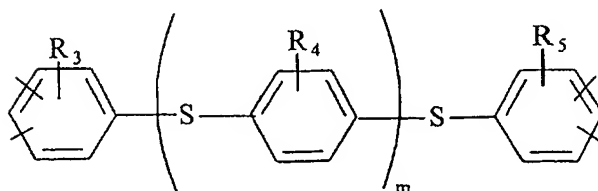


(IIa)

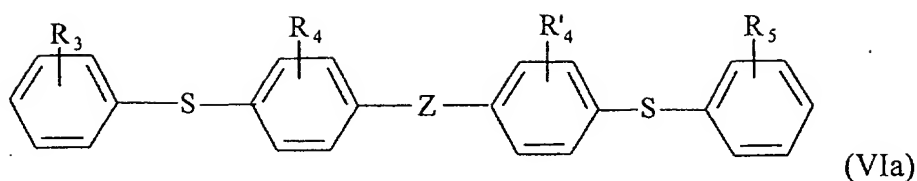
et :



(IIIa)

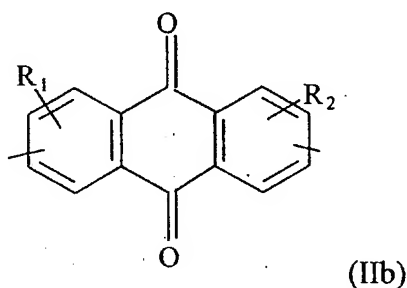


(Va)

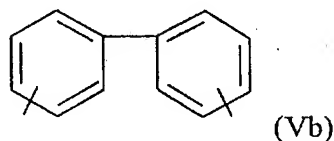
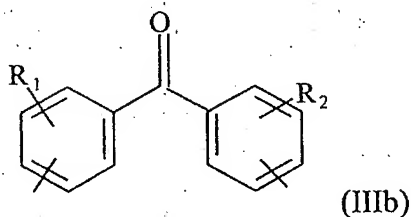


R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 et R'_4 représentant indépendamment H ou 1 ou plusieurs substituants Z représentant une liaison covalente, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ou $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, et les valences libres sont en position ortho l'une par rapport à l'autre ;

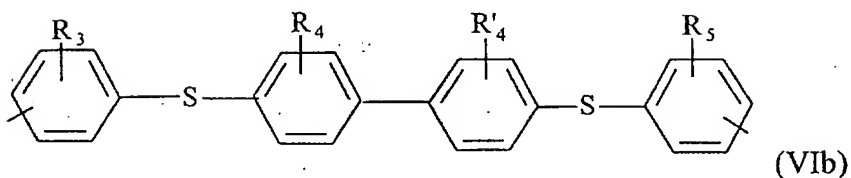
- 5 ainsi que ceux pour lesquels R' représente au moins un des groupements divalents de formule IIb, IIIb, Vb ou VIb :



et :



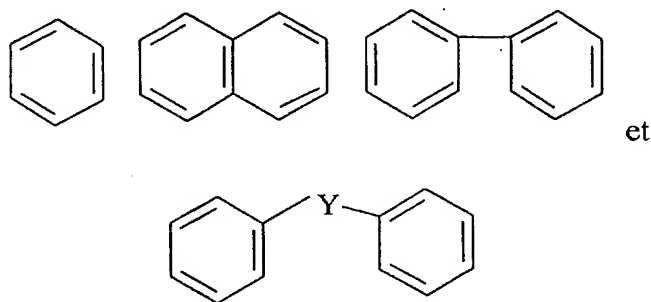
10



R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R'_4 et Z étant définis comme précédemment.

- On peut utiliser notamment les polyimides de formule VII dans lesquels soit les groupes R, soit les groupes R' , contiennent des groupements Ar-X-Ar tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 4, et les autres groupes (soit R' , soit R, selon le cas), n'en contiennent pas. Ces autres groupes sont notamment des groupes aromatiques divalents (cas de R') ou tétravalents (cas de R) contenant des groupements cycliques
- 15

dérivés du benzène ou du naphthalène, éventuellement substitués par des halogènes, des alkyles inférieurs et des halogénoalkyles inférieurs. Lesdits autres groupes ont par exemple l'une au moins des structures suivantes :



5 dans lesquelles Y représente $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ et les cycles sont éventuellement substitués par des halogènes, des alkyles inférieurs ou des halogénoalkyles inférieurs. Bien entendu, lorsqu'il s'agit du groupement R de la formule VII, les structures correspondantes sont tétravalentes, de façon analogue aux structures IIa, IIIa, Va et VIa, 10 indiquées précédemment et lorsqu'il s'agit du groupement R' de la formule VII, ces structures sont divalentes, de façon analogue à celle indiquée précédemment pour les formules IIb, IIIb, Vb ou VIb.

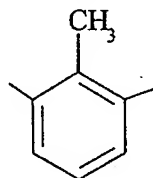
D'une façon générale, les substituants éventuellement présents sur les groupes aryles des polyimides utilisés selon l'invention sont notamment des halogènes (en 15 particulier fluor ou chlore), des alkyles inférieurs (par exemple méthyle, éthyle, n-propyle ou isopropyle), ou des halogénoalkyles inférieurs, en particulier des fluoroalkyles, y compris des perfluoroalkyles, par exemple le groupement $-\text{CF}_3$.

Dans la présente demande, un alkyle inférieur désigne un alkyle ayant de 1 à 5 atomes de carbone, et en particulier de 1 à 3 atomes de carbone.

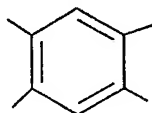
20 Bien entendu, dans les polyimides de formule VII, les groupements R et R' (ou une partie des groupements R et une partie des groupements R') peuvent tous deux contenir des groupes $\text{Ar-X-Ar}'$.

Les polyimides utilisables selon l'invention sont des produits connus ou peuvent être préparés par des procédés connus consistant principalement à faire réagir un 25 dianhydride intramoléculaire dérivé d'un acide aromatique tétracarboxylique ayant pour formule $\text{R}(\text{COOH})_4$ avec une diamine de formule $\text{R}'(\text{NH}_2)_2$ ou un diisocyanate correspondant ; voir par exemple les procédés décrits dans le brevet US 5 066 760 et le brevet US 3 847 867.

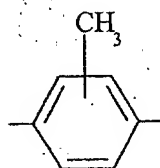
On peut utiliser par exemple le polyimide P84 de la firme HP Polymer, qui correspond à un polymère de formule VII avec R représentant un groupement de type IIIa (avec R_1 et R_2 représentant H), et R' représente le groupement :



5 On peut également utiliser le polyimide P84 HT de la même firme, qui est un copolymère répondant à la formule VII avec des groupes R tétravalents de formule IIIa (avec $R_1 = R_2 = H$), des groupes R tétravalents de formule



et le groupe R' répondant à la formule



10

Pour incorporer le polyimide dans le polymère fluoré, on mélange le polyimide sous forme de poudre ayant par exemple des dimensions de particules de 2 à 12 μm au polymère fluoré qui est lui-même sous la forme de poudre.

15 Si on souhaite conférer au revêtement une coloration, on peut ajouter en outre au matériau un pigment blanc ou coloré, par exemple TiO_2 ou un titanate.

Le matériau de l'invention peut notamment être mis sous la forme d'un ruban destiné à être enroulé sur la surface à marquer par laser, par exemple sur la surface d'un câble électrique.

20 Un tel ruban peut être obtenu notamment par le procédé dit d'extrusion lubrifiée qui consiste à mélanger la composition à base de poudre de polymère fluoré, de polyimide, et éventuellement de pigment, en mélange avec un lubrifiant (par exemple celui commercialisé par Exxon sous la dénomination Isopar), pour réaliser un mélange lubrifié qui est ensuite compacté et extrudé à travers une filière appropriée pour obtenir le matériau sous la forme souhaitée, par exemple un ruban qui est ensuite soumis à une opération de
25 calandrage entre deux cylindres, éventuellement avec étirage, pour obtenir un ruban de

faible épaisseur, et le lubrifiant est éliminé, par exemple par évaporation.

Le matériau de revêtement de l'invention peut également être réalisé sous la forme d'un vernis, en dispersion aqueuse de polymère fluoré chargé d'additifs, qui est appliqué par exemple par immersion, suivie de séchage, du produit que l'on souhaite revêtir.

Après application, le matériau de revêtement est soumis à un traitement thermique de cuisson à une température supérieure à la température de frittage.

On a constaté que l'incorporation de polyimides dans les polymères fluorés augmente le risque de propagation d'arcs électriques. Toutefois, il a été découvert que, dans les cas où le phénomène de propagation d'arcs électriques est à redouter, il est possible d'empêcher cette propagation en ajoutant au matériau de revêtement certains oxydes ou sels métalliques qui ont la propriété d'inhiber la propagation d'arcs électriques. Par exemple, on peut ajouter de 0,5 % à 3 % d'un tel agent inhibiteur, qui peut être choisi notamment parmi l'alumine, l'oxyde de zinc et le borate de zinc.

Ces oxydes ou sels métalliques sont ajoutés par exemple sous la forme de poudres ayant des dimensions de particules de 1 à 10 μm .

L'invention s'étend à tout produit manufacturé revêtu par un matériau de revêtement tel que défini ci-dessus, par exemple un câble électrique.

L'invention concerne également l'utilisation comme agent inhibiteur de la propagation d'arcs électriques dans des revêtements à base de polymère fluoré contenant comme additif au moins un polyimide tel que défini ci-dessus, d'une charge choisie parmi l'alumine, l'oxyde de zinc, le borate de zinc et leurs mélanges, en particulier à raison de 0,5 à 3 % en poids par rapport au poids dudit revêtement.

Les exemples suivants illustrent l'invention:

Exemple 1

On a préparé une composition à base de PTFE cru contenant 1 % de polyimide P84.

On a préparé avec cette composition, par extrusion lubrifiée, un ruban ayant une épaisseur de 76 μm .

Le ruban obtenu a été utilisé pour le guipage d'un câble électrique revêtu d'une sous-couche de polyimide (commercialisé sous la dénomination Kapton par Du Pont de Nemours). Le revêtement de PTFE est fritté à une température de 380 °C.

On a réalisé des essais de marquage avec un laser UV (densité d'énergie 0,8 J/cm²).

On obtient un marquage présentant un contraste de 82 %.

Exemple 2

5 On opère comme ci-dessus, en remplaçant le polymère P84 par le copolymère P84 HT.

Exemple 3

On opère comme à l'exemple 1, mais on ajoute en outre à la composition de départ 1 % en poids d'alumine (référence BRH-15, fournisseur Alumines Durmax).

10 On peut remplacer l'alumine par l'oxyde de zinc ou le borate de zinc.

Exemple 4

On opère comme à l'exemple 1, mais on ajoute en outre à la composition 0,5 % en poids de particules de TiO₂.

Exemple 5

15 Des essais de comparaison entre des rubans contenant différentes charges ont été effectués pour évaluer leur performance en ce qui concerne la résistance à la propagation de l'arc électrique.

L'additif polyimide est le P84 HT.

Les rubans de compositions suivantes ont été utilisés :

- 20
- a) ruban 100 % PTFE
 - b) ruban PTFE contenant 0,8 % de polyimide
 - c) ruban PTFE contenant 0,8 % de polyimide et 0,4 % d'alumine
 - d) ruban PTFE contenant 0,8 % de polyimide et 0,8 % d'alumine
 - e) ruban PTFE contenant 0,8 % de polyimide et 1,2 % de borate de zinc.

25 Des câbles de calibre 22 ont été revêtus par guipage avec les rubans ci-dessus pour le test (essai à sec) sur la résistance à l'amorçage et à la propagation d'arc électrique selon la norme européenne Pr NF EN 3475-604. L'évaluation du taux de perte sur les 18 éprouvettes (faisceaux de sept câbles) testées sous six intensités de courant électrique (trois par intensité) dans chaque type de ruban est donnée dans le tableau 1 ci-dessous :

Tableau 1

Ruban	Perte %
(a)	0
(b)	15
(c)	8
(d)	1
(e)	3

Exemple 6

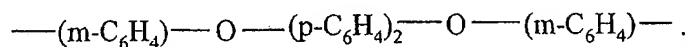
Des essais de marquage de divers polyimides ont été réalisés avec un laser
5 excimère de longueur d'onde 308 nm, énergie 1 J/cm².

Les polyimides étudiés étaient les suivants :

- film de poly(4, 4'-oxydiphénylène-pyromellitimide) commercialisé sous la dénomination Kapton par Du Pont de Nemours,
- polyimide Vespel, commercialisé par Du Pont de Nemours, ayant la
10 même structure que le Kapton, mais sous forme de poudre.
- polyimide Apical, commercialisé par Kaneka.

Le polyimide Apical a la même structure que le Kapton, la seule différence étant que le Kapton est durci chimiquement, tandis que l'Apical est durci thermiquement.

- polyimide Aurum, commercialisé par Mitsui Toatsu.
- 15 La structure du polyimide Aurum, décrite à l'aide de la formule VII, correspondrait au cas où R est un radical phényle tétravalent et R' est un groupement



- polyétherimide Ultem (General Electric), dont la structure, décrite à l'aide de la formule VII, correspondrait au cas où R est un radical semblable à celui de la formule VIa ci-dessus, avec R₃ = R₄ = R'₄ = R₅ = H, et Z = -C(CH₃)₂-, mais
20 dont les hétéroatomes -S- seraient remplacés par -O-, et R' est un groupe -m-C₆H₄-.

Les résultats sont résumés dans le tableau 2 suivant :

Tableau 2

Polyimide	Marquabilité	Contraste
Kapton	non	-
Vespel	non	-
Apical	non	-
Aurum	non	-
Ultem	non	-
P84	oui	élevé
P84 HT	oui	élevé

Ces essais montrent que les polyimides et polyétherimides ne sont pas tous aptes au marquage par laser. Seuls les polyimides tels que définis dans la présente

5 demande ont été trouvés aptes au marquage par laser.

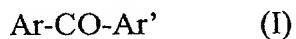
REVENDEICATIONS

1. Matériau de revêtement apte au marquage par laser, à base de polymère fluoré, contenant comme additif de 0,5 % à 5 % en poids d'au moins un polyimide comprenant des motifs répétitifs qui contiennent au moins un groupement Ar-X-Ar', dans lequel Ar et Ar' représentent indépendamment un groupe aryle monovalent ou divalent éventuellement substitué, et X représente un groupement -CO- ou -S-, ledit polyimide étant essentiellement exempt d'hétéroatomes ou groupements hétéroatomiques autres que -S- et autres que les groupements imides.

2. Matériau selon la revendication 1, dans lequel au moins 50 %, et en particulier au moins 60 % des motifs dudit polyimide contiennent au moins un groupement Ar-X-Ar'.

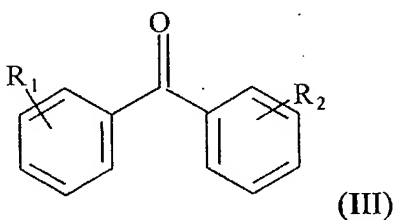
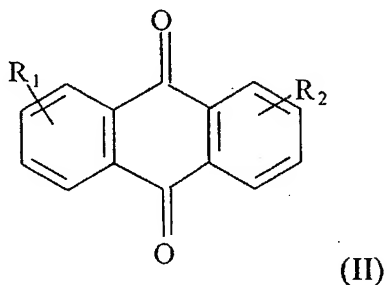
3. Matériau selon la revendication 1 ou 2, présentant l'une au moins des caractéristiques suivantes :

- ledit groupement -CO- est présent dans un groupe divalent ou tétravalent de formule I :



Ar et Ar' représentant chacun indépendamment un groupement aryle monovalent ou divalent, éventuellement substitué ;

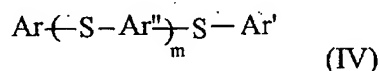
- ledit groupement -CO- est présent dans un groupe aromatique divalent ou tétravalent de formule II ou III:



R₁ et R₂ représentant indépendamment H ou un ou plusieurs substituants.

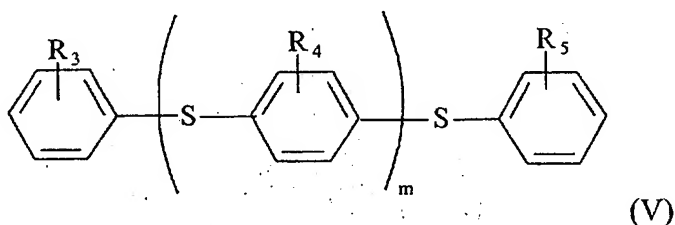
4. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant l'une au moins des caractéristiques suivantes :

- ledit groupement -S- est présent dans un groupe aromatique divalent ou tétravalent de formule IV:



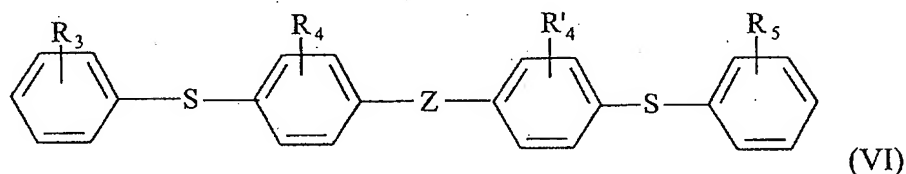
dans laquelle Ar et Ar' représentent chacun un groupement aryle monovalent ou divalent, Ar'' est un groupement arylène, m est le nombre zéro ou un nombre entier égal à 1 ou 2, et les groupements Ar, Ar' et Ar'' sont éventuellement substitués ;

- ledit groupement -S- est présent dans un groupe aromatique divalent ou tétravalent de formule V :



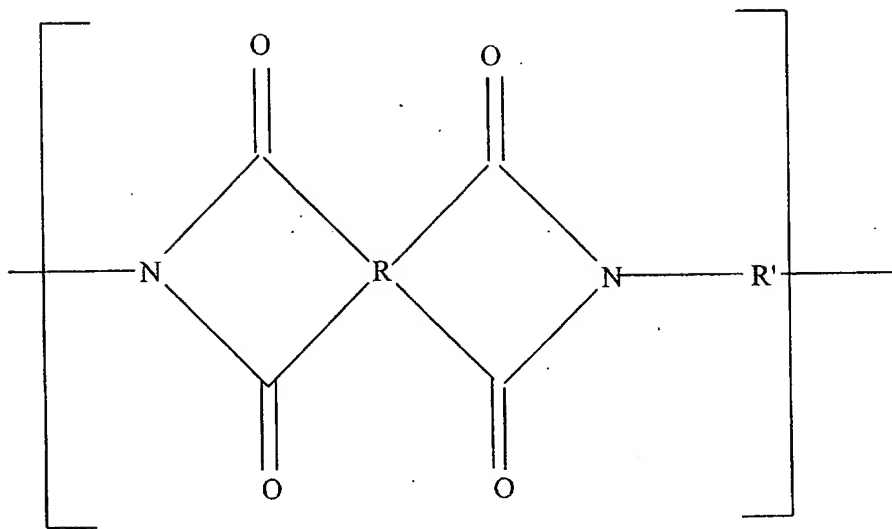
dans laquelle R₃, R₄ et R₅ représentent indépendamment H ou un ou plusieurs substituants, et m est un nombre égal à 0, 1 ou 2,

ou de formule VI :



dans laquelle R₃, R₄ et R₅ sont définis comme ci-dessus, et R'₄ représente H ou un ou plusieurs substituants, et Z représente une liaison covalente ou un groupement -CH₂-, -CH(CH₃)- ou -C(CH₃)₂-.

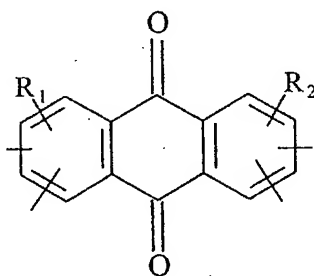
5. Matériau de revêtement selon l'une des revendications précédentes, dans lequel le polyimide contient des motifs de formule VII :



(VII)

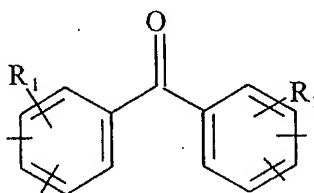
dans laquelle R représente un groupe aromatique tétravalent éventuellement substitué et R' est un groupe aromatique divalent éventuellement substitué, et dans laquelle l'un au moins des groupes R et R' contient au moins un groupement Ar-X-Ar' tel que défini dans l'une
5 quelconque des revendications précédentes.

6. Matériau selon la revendication 5, dans lequel R représente au moins un des groupements tétravalents de formules IIa, IIIa, Va ou VIa :

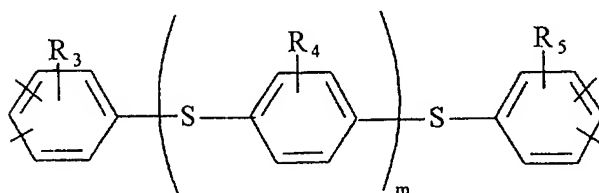


(IIa)

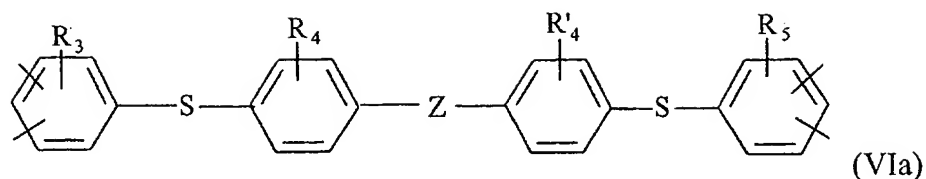
et :



(IIIa)

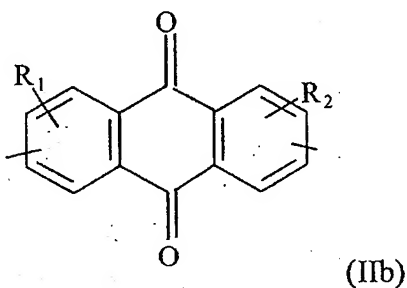


(Va)

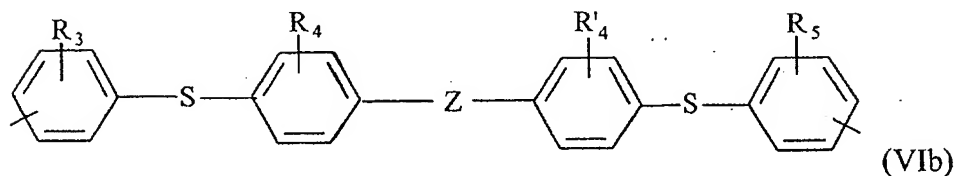
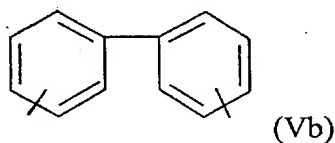
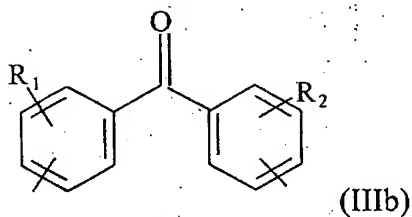


R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 et R'_4 représentant indépendamment H ou un ou plusieurs substituants, Z représentant une liaison covalente ou un groupement $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ou $-\text{C}(\text{CH}_3)-$, et les valences libres sont en position ortho l'une par rapport à l'autre.

- 5 7. Matériau selon l'une quelconque des revendications 5 et 6, dans lequel R' représente au moins un des groupements divalents de formule IIb, IIIb, Vb ou VIb :



et :



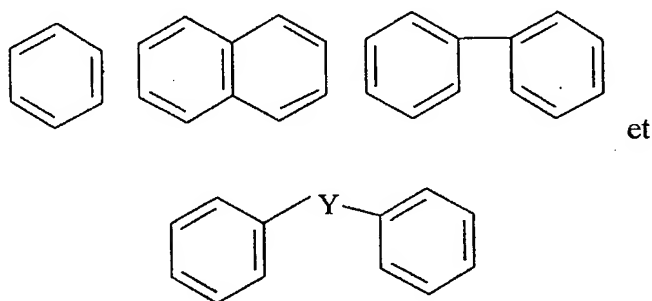
R_1, R_2, R_3, R_4, R_5 et R'_4 représentant chacun indépendamment H ou un ou plusieurs substituants, et Z représentant une liaison covalente ou un groupement $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$ ou $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$.

- 15 8. Matériau selon l'une quelconque des revendications 5 à 7, dans lequel soit les groupes R, soit les groupes R' , contiennent des groupements $\text{Ar-X-Ar}'$ tels que définis dans l'une quelconque des revendications 1 à 4, et les autres groupes (soit R' , soit R, selon

le cas), n'en contiennent pas.

9. Matériau selon la revendication 8, dans lequel lesdits autres groupes sont des groupes aromatiques divalents (cas de R') ou tétravalents (cas de R) contenant des groupements cycliques dérivés du benzène ou du naphthalène, éventuellement substitués, par des halogènes, des alkyles inférieurs et des halogénoalkyles inférieurs.

10. Matériau selon la revendication 9, dans lequel lesdits autres groupes ont l'une au moins des structures suivantes :



10 dans lesquelles Y représente $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ et les cycles sont éventuellement substitués par des halogènes, des alkyles inférieurs ou des halogénoalkyles inférieurs.

11. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, contenant en outre de 0,5 % à 3 % d'un oxyde ou sel métallique inhibiteur de la propagation d'arc électrique.

12. Matériau selon la revendication 10, dans lequel l'inhibiteur de propagation d'arc électrique est choisi parmi l'alumine, l'oxyde de zinc et le borate de zinc.

13. Matériau selon l'une quelconque des revendications précédentes, présentant l'une au moins des caractéristiques suivantes :

- il contient en outre un pigment blanc ou coloré ;
- le polymère fluoré est le PTFE ;
- il se présente sous la forme d'un ruban.

14. Produit manufacturé revêtu par un matériau tel que défini dans l'une quelconque des revendications précédentes.

15. Utilisation, comme agent inhibiteur de la propagation d'arcs électriques dans des revêtements à base de polymère fluoré contenant comme additif au moins un polyimide tel que défini dans l'une quelconque des revendications 1 à 9, d'une charge choisie parmi l'alumine, l'oxyde de zinc, le borate de zinc et leurs mélanges.

16. Utilisation selon la revendication 15, dans laquelle ledit agent inhibiteur est présent à raison de 0,5 % à 3 % en poids, par rapport au poids dudit revêtement.



BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1.

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

Vos références pour ce dossier (facultatif)		S.242/BR35317/CR/JT/sb	
N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL		02 09282	
TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) Matériau à base de polymère fluoré, apte au marquage par laser.			
LE(S) DEMANDEUR(S) : COMPAGNIE PLASTIC OMNIUM 19 avenue Jules Carteret 69007 LYON - FRANCE			
DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) : (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		YEUNG	
Prénoms		Chor Keung	
Adresse	Rue	12, rue de Versailles	
	Code postal et ville	52600	CHAUDENAY
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
DATE ET SIGNATURE(S) DU (DES) DEMANDEUR(S) OU DU MANDATAIRE (Nom et qualité du signataire) André LESZCZYNSKI N° 92 - 1154			